# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001275

International filing date: 28 January 2005 (28.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-023603

Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

28.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 1月30日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-023603

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

J P 2 0 0 4 - 0 2 3 6 0 3

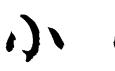
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s):

国立大学法人岐阜大学

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office

2005年 4月 7日





1/E



【書類名】 特許願 【整理番号】 PY20032500

【提出日】平成16年 1月30日【あて先】特許庁長官 殿【国際特許分類】H01L 41/187

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県岐阜市柳戸1番1 岐阜大学工学部 内

【氏名】 安田 直彦

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県岐阜市柳戸1番1 岐阜大学工学部 内

【氏名】 大和 英弘

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区御器所町 名古屋工業大学工学部 内

【氏名】 岩田 真

【特許出願人】

【識別番号】 391012257【氏名又は名称】 岐阜大学長

【代理人】

【識別番号】 100068755

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 博宣

【選任した代理人】

【識別番号】 100105957

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 誠

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 図面 1

 【物件名】
 要約書 1

 【包括委任状番号】
 0211785



## 【請求項1】

キュリー温度以下のとき、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態と、低誘電率で 光透過性を有する第2の状態との状態変移が可能であり、第1の状態で閾値電圧以上の電 圧を印加すると、第2の状態に変移するリラクサー強誘電体固溶体単結晶を含む光デバイ ス。

#### 【請求項2】

キュリー温度以下のとき、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態と、低誘電率で 光透過性を有する第2の状態との状態変移が可能であり、第1の状態で閾値電圧以上の電 圧を印加すると、第2の状態に変移し、第2の状態でキュリー温度以上に加熱すると、第 1の状態に状態変移するリラクサー強誘電体固溶体単結晶を含む光デバイス。

#### 【請求項3】

前記リラクサー強誘電体固溶体単結晶は、鉛系複合ペロブスカイト化合物であることを 特徴とする請求項1又は請求項2に記載の光デバイス。

## 【請求項4】

鉛系複合ペロブスカイト化合物は、(1-x) Pb  $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$  O3・x Pb T i O3、(1-x) Pb  $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})$  O3・x Pb T i O3、(1-x) Pb  $(In_{1/2}Nb_{1/2})$  O3・x Pb T i O3のいずれか1つであることを特徴とする請求項3に記載の光デバイス。

#### 【請求項5】

xは、0.1<x<0.2であることを特徴とする請求項4に記載の光デバイス。

#### 【請求項6】

前記鉛系複合ペロブスカイト化合物は、疑似立方晶/菱面体晶相で(001)板であることを特徴とする請求項3乃至請求項5のうちいずれか1項に記載の光デバイス。

#### 【請求項7】

請求項1又は請求項2に記載の光デバイスからなる光メモリ。

#### 【請求項8】

請求項2に記載の光デバイスからなる光バルブ。

#### 【請求項9】

請求項1の光デバイスに対して、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態のときに、閾値電圧以上の電圧を印加して、低誘電率でかつ光透過性を有する第2の状態にすることを特徴とする光デバイスの使用方法。

#### 【請求項10】

請求項2の光デバイスに対して、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態のときに、閾値電圧以上の電圧を印加して、低誘電率でかつ光透過性を有する第2の状態にすることを特徴とする光デバイスの使用方法。

## 【請求項11】

請求項2の光デバイスに対して、低誘電率でかつ光透過性を有する第2の状態のときに、キュリー温度以上に加熱して、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態にすることを特徴とする光デバイスの使用方法。

#### 【請求項12】

請求項2の光デバイスに対して、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態のときに 、閾値電圧以上の電圧を印加して、低誘電率でかつ光透過性を有する第2の状態にし、

その後に、キュリー温度以上に加熱して、第2の状態から高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態にすることを特徴とする光デバイスの使用方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】光デバイス、光メモリ、光バルブ及び光デバイスの使用方法 【技術分野】

#### [0001]

本発明は、リラクサーを使用した光デバイス、光メモリ、光バルブ及び光デバイスの使用方法に関するものである。

#### 【背景技術】

## [0002]

従来から、リラクサーはセラミックス素材として、高誘電率を利用して、誘電率の温度 依存性や電界依存性が小さいことに基づき、コンデンサー材料として、或いは、その優れ た電子機械結合係数を活かした圧電・電歪材料として使用されている。このような優れた 圧電性はリラクサー強誘電体固溶体単結晶を利用して例えば、超音波変換器等として使用 されてきている(特許文献1参照)。

【特許文献1】特表2001-509312号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## [0003]

ところで、従来のリラクサー強誘電体固溶体単結晶において、光特性を利用したものは、提案されていない。

本発明は、好適な光特性を備えたリラクサー強誘電体固溶体単結晶にて構成された光デバイスの提供を目的としている。

#### [0004]

さらに、本発明は、好適な光特性を備えたリラクサー強誘電体固溶体単結晶にて構成された光メモリや光バルブの提供を目的としている。

又、併せて、本発明は、好適な光特性を備えたリラクサー強誘電体固溶体単結晶にて構成された光デバイスの使用方法の提供を目的としている。

## 【課題を解決するための手段】

#### [0005]

上記目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、キュリー温度以下のとき、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態と、低誘電率で光透過性を有する第2の状態との状態変移が可能であり、第1の状態で閾値電圧以上の電圧を印加すると、第2の状態に変移するリラクサー強誘電体固溶体単結晶を含む光デバイスを要旨とするものである。ここで、閾値電圧とは、メモリ効果がある透過性状態に変わるときの電圧である。

#### [0006]

請求項2の発明は、キュリー温度以下のとき、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の 状態と、低誘電率で光透過性を有する第2の状態との状態変移が可能であり、第1の状態 で閾値電圧以上の電圧を印加すると、第2の状態に変移し、第2の状態でキュリー温度以 上に加熱すると、第1の状態に状態変移するリラクサー強誘電体固溶体単結晶を含む光デ バイスを要旨とするものである。

#### [0007]

請求項1又は請求項2に適用できるリラクサー強誘電体固溶体単結晶は、鉛系複合ペロブスカイト化合物であることが好ましい(請求項3)。鉛系複合ペロブスカイト化合物としては、(1-x) Pb( $Mg_{1/3}Nb_{2/3}$ )O3・x Pb Ti O3、(1-x) Pb(Z n 1/3 Nb 2/3)O3・x Pb Ti O3、(1-x) Pb(Z n O3を挙げることができる(請求項4)。なお、x は Pb Ti O3の組成比を示す。

#### [0008]

(1-x) Pb( $Mg_{1/3}$   $Nb_{2/3}$ )O3・x Pb TiO3、(1-x) Pb(Z  $n_{1/3}$  N  $b_{2/3}$ )O3・x Pb TiO3、(1-x) Pb(I  $n_{1/2}$  N  $b_{1/2}$ )O3・x Pb TiO3は、ある(Pb TiO3)組成領域で、電界印加により、光遮断状態及び光透過状態の状態変移の制御が可能である。

## [0009]

ここで「ある組成領域」とは、xが0.1<x<0.2の範囲である(請求項5)。xの範囲を0.1<x<0.2にした理由を、(1-x)P b(M g  $_{1/3}$  N b  $_{2/3}$ ) $O_3$  ·  $_x$  P b T i  $O_3$  を代表例にして、説明するが、上記他の鉛系ペロブスカイト化合物においても、同様の性質を示す。

## [0010]

## [0011]

同図に示すように、交流の周波数は、高くなるほど、比誘電率が小さくなる特性を有する。又、x=0.  $1\sim0$ . 2 の範囲では、比誘電率が高いことが分かる。

なお、誘電率は、誘電率=(真空の誘電率)×(比誘電率)の関係にある。このため、 一方の物質の誘電率が他方の物質の誘電率に対して高いとは、一方の物質の比誘電率が他 方の物質の比誘電率よりも高いことを意味する。

#### [0012]

図2では、着目すべきは、リラクサー強誘電体固溶体単結晶はx=0. 1では、室温(本明細書では25  $\mathbb C$ )から100  $\mathbb C$ までの間は、比誘電率が1000 0 0 を超える値となる。又、リラクサー強誘電体固溶体単結晶は、x=0. 2では、比誘電率が100  $\mathbb C$  00 0 を超えるピーク値を示し、50  $\mathbb C$  では、比誘電率が500 0 程度の低い値となる。なお,図2 中、「PMN」と記載されているのは、x=0 であり、PMN のみの場合を示している。

#### [0013]

図3 (a)、及び図3 (b)は、(1-x) Pb  $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$  O3・x Pb Ti O3固溶体単結晶の状態図である。横軸は PTの組成比であり、縦軸は温度である。図3 (b) は、図3 (a) の一部をさらに拡大したものである。

## $[0\ 0\ 1\ 4]$

図3 (a) に示すように、固溶体単結晶は、立方晶相、正方晶相、疑似立方晶/菱面体晶相の各領域を備える。詳説すると、図3 (a) の左端における0℃と右端における500℃近傍の点を相互に結ぶ境界線αより上側の温度領域は、全ての固溶割合(組成)において立方晶相となり、それよりも下側の温度領域では領域の大部分が疑似立方晶/菱面体晶相と正方晶相となる。

#### [0015]

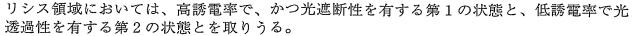
組成比xに対応する境界線 $\alpha$ 上の温度は、相が変わるキュリー温度となる。なお、疑似立方晶/菱面体晶相と正方晶相との間の境界線は、モルフォトロピック相境界線MPBである。

## [0016]

図3 (b) において、境界線  $\alpha$  を超える立方晶相は、光を透過しない光遮断性を備える。境界線  $\alpha$  以下であって、組成比 x が 0 . 2 以上の領域の相は、電界を印加しない状態(無電界状態)で、一部が光透過性を示すか、或いは全部が光透過性を示す。

#### [0017]

そして、図3(b)に示す0. 1 < x < 0. 2の間において、境界線  $\alpha$  よりも下である疑似立方晶/菱面体晶相の領域には、電界ヒステリシス領域が存在する。この電界ヒステ



#### [0018]

0.1<x<0.2の領域ではメモリ効果があるが、xが0.2以上では、光遮断領域はない。メモリ効果とは、リラクサー強誘電体固溶体単結晶がキュリー温度以下のとき、リラクサー強誘電体固溶体単結晶に対し、閾値電圧以上の電圧を印加した後において、印加する電圧のみ、増加、或いは減少させたとしても、リラクサー強誘電体固溶体単結晶の第2の状態が変わらないことをいう。

## [0019]

そして、図3(b)に示すように、xが0.1以下の場合、キュリー温度が40  $\mathbb{C}$ 以下となって、室温(本明細書では $25\mathbb{C}$ )を含む値となり、このようなキュリー温度では、立方晶相の領域となって、メモリ効果がない。このように、室温や、室温に近い温度によって、リラクサー強誘電体固溶体単結晶が、キュリー温度に容易に達する場合は、リラクサー強誘電体固溶体単結晶の特性状態が安定しないことになるため、キュリー温度が $40\mathbb{C}$ を超える値となる x=0.1を超えた値が好ましい。すなわち、キュリー温度が $40\mathbb{C}$   $\mathbb{C}$  を超える値となると、リラクサー強誘電体固溶体単結晶の特性状態が、好適な電界ヒステリシス領域に入るため好ましい。

## [0020]

鉛系複合ペロブスカイト化合物は、疑似立方晶/菱面体晶相(001)板であることが好ましい(請求項6)。この(001)板においては、エンジニアドメイン配置、すなわち、疑似立方晶/菱面体晶相(001)板での電界に伴う誘電率とドメイン構造では、一旦、電界により電界方向にドメインが向くと、高電界側ではほとんどドメインウォールが動かないので、誘電率の変化もほとんど一定となる。又、疑似立方晶/菱面体晶相(001)板は、高い電子機械的結合を持つため、該高い電子機械的結合と、良好な機械的歪み特性を同時に供給することができる。

#### $[0\ 0\ 2\ 1]$

上記の光デバイスは、光メモリとして構成することが好ましい(請求項7)。

又、上記の光デバイスは、光の通過及び遮断を行う光バルブとして構成することも好も しい(請求項8)。

#### [0022]

請求項9の発明は、請求項1の光デバイスに対して、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態のときに、閾値電圧以上の電圧を印加して、低誘電率でかつ光透過性を有する第2の状態にすることを特徴とする光デバイスの使用方法を要旨とする。こうすることにより、請求項1の光デバイスを好適に使用することができる。

## [0023]

請求項10の発明は、請求項2の光デバイスに対して、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態のときに、閾値電圧以上の電圧を印加して、低誘電率でかつ光透過性を有する第2の状態にすることを特徴とする光デバイスの使用方法を要旨とするものである。こうすることにより、請求項2の光デバイスを好適に使用することができる。

#### [0024]

請求項11の発明は、請求項2の光デバイスに対して、低誘電率でかつ光透過性を有する第2の状態のときに、キュリー温度以上に加熱して、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態にすることを特徴とする光デバイスの使用方法を要旨とするものである。こうすることにより、請求項2の光デバイスを好適に使用することができる。

#### [0025]

請求項12の発明は、請求項2の光デバイスに対して、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態のときに、閾値電圧以上の電圧を印加して、低誘電率でかつ光透過性を有する第2の状態にし、その後に、キュリー温度以上に加熱して、第2の状態から高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態にすることを特徴とする光デバイスの使用方法を要旨とするものである。こうすることにより、請求項2の光デバイスを好適に使用することがで

きる。

## 【発明の効果】

## [0026]

請求項1の発明によれば、キュリー温度以下のとき、閾値電圧以上の電圧を印加すると、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態から、低誘電率で光透過性を有する第2の状態に状態変移することができる。この結果、閾値電圧以上の印加によって、高誘電率を備えてかつ光遮断性を有する状態から、低誘電率で光透過性を有する状態に状態変移する光デバイスを提供することができる。

## [0027]

請求項2の発明は、請求項1の発明の効果に加えて、さらに、低誘電率で光透過性を有する第2の状態でキュリー温度以上に加熱すると、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態に状態変移することができる。すなわち、請求項2では、可逆的に第1状態と第2の状態間の状態変移を行うことができる。この結果、閾値電圧以上の印加と、キュリー温度以上の加熱が行われることにより、可逆的に状態変移が可能な光デバイスを提供することができる。

## [0028]

請求項3の発明によれば、リラクサー強誘電体固溶体単結晶を鉛系複合ペロブスカイト 化合物にて構成することにより、請求項1又は請求項2の光デバイスを容易に提供することができる。

## [0029]

請求項4の発明によれば、鉛系複合ペロブスカイト化合物として、(1-x) P b (M  $g_{1/3}$  N  $b_{2/3}$ ) O<sub>3</sub> · x P b T i O<sub>3</sub>、(1-x) P b ( $Z_{n_{1/3}}$  N  $b_{2/3}$ ) O<sub>3</sub> · x P b T i O<sub>3</sub>、(1-x) P b ( $Z_{n_{1/2}}$  N  $Z_{n_{1/2}}$  N  $Z_{n_{1/2}}$  O<sub>3</sub> · x P b T i O<sub>3</sub>のいずれか1つから選択 することにより、請求項3に記載の光デバイスを容易に提供できる。

#### [0030]

請求項5の発明によれば、組成比xを0. 1 < x < 0. 2 とすることにより、請求項4の光デバイスを容易に提供できる。

請求項6の発明によれば、鉛系複合ペロブスカイト化合物を、疑似立方晶/菱面体晶相で(001)板とすることにより、電界に伴う誘電率とドメイン構造では、一旦、電界により電界方向にドメインが向くと、高電界側ではほとんどドメインウォールが動かないので、誘電率の変化もほとんど一定とすることができる。又、疑似立方晶/菱面体晶相(001)板は、高い電子機械的結合を持つため、該高い電子機械的結合と、良好な機械的歪み特性を同時に供給することができる。

#### [0031]

請求項7の発明によれば、光遮断と、光透過の状態のいずれかの状態を保持できるメモリ効果を有するため、好適な光メモリを提供することができる。

請求項8の発明によれば、光遮断、光透過という、光バルブ作用を得る光バルブが提供できる。又、同時に、光遮断、光透過の光バルブ作用と同時に、高・低誘電率の制御を可能にすることができ、高・低誘電率の変化を電圧の変化に変換すれば、光バルブの動作検出も行える。

#### [0032]

請求項9の発明によれば、請求項1の光デバイスに対して、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態のときに、閾値電圧以上の電圧を印加して、低誘電率でかつ光透過性を有する第2の状態にすることにより、好適に請求項1の光デバイスを使用することができる。

#### [0033]

請求項10の発明によれば、請求項2の光デバイスに対して、高誘電率でかつ光遮断性を有する第1の状態のときに、閾値電圧以上の電圧を印加して、低誘電率でかつ光透過性を有する第2の状態にすることにより、好適に請求項2の光デバイスを使用することができる。

## [0034]

請求項11の発明によれば、請求項2の光デバイスに対して、第2の状態のときに、キュリー温度以上に加熱して、第1の状態にすることにより、好適に請求項2の光デバイスを使用することができる。

## [0035]

請求項12の発明によれば、請求項2の光デバイスに対して、第1の状態のときに、閾値電圧以上の電圧を印加して、第2の状態にし、その後に、キュリー温度以上に加熱して、第2の状態から第1の状態にすることにより、すなわち、請求項12では、請求項2の光デバイスに対して可逆的に第1状態と第2の状態間の状態変移を行うことができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## [0036]

以下、本発明を具体化した実施例1を図1、図4~15を参照して説明する。

図1に示すように光デバイス10は、x=0.15としたPMN-PT(001)にて薄板状に形成された素子本体20と、素子本体20の互いに対向する両側面にそれぞれ形成された透明電極30,40とから構成されている。なお、(001)は、結晶面の指数を表している。透明電極30,40は金からなり、スパッタリングや蒸着等の物理的成膜法にて形成されている。

## [0037]

上記のように構成された光デバイス10の特性を観察、及び測定するために、一対のガラス台110を上面に設けた透明ガラス板100を用意した(図1参照)。そして、両ガラス台110に対してまたがるように光デバイス10を載置し、透明ガラス板100の下方から、光源200にて光を投射し、光デバイス10の上方から光デバイス10の観察を行った。なお、図1において、<001>は、晶帯軸の指数である。

## [0038]

なお、透明電極30,40には、リード線、及び可変抵抗を介して直流電源(いずれも図示しない)が接続されており、透明電極30,40間に異なる値の電圧を印加可能にされている。なお、前記リード線には図示しない切換回路が形成されており、切換回路の切換により、透明電極30,40間に対して正極性、又は逆極性となるように電圧が印加可能である。

## [0039]

以下、各種条件を変えて、光デバイス 10 の素子本体 20 における光の透過状態、或いは遮断状態を観察した結果を図 4 、図 5 、図 7 、図 9 、図 10 、図 11 、及び図 14 を参照して説明する。なお、観察及び測定は、特に断らない限り、いずれも室温(25  $\mathbb{C}$ )で行っている。

## [0040]

又、光デバイス 10 の素子本体 20 に対して、高誘電率でかつ光遮断性を有する状態「 I」を起点とし、電界を 0 k V / c m  $\sim$  8 . 2 k V / c m  $\sim$  1 と

## [0041]

(実施例1、及び比較例1、2における初期状態の観察)

図4(a)~(c)はPMN-PT(001)板の組成比xをパラメータとした初期状態(印加電圧が0の無電界状態)での光の通過状況ドメイン構造を示す。いずれも試料となる薄板は、板厚が $122\mu$ mであり、室温(25C)で測定したものである。図4(a)は、実施例1の光デバイス10の観察結果であり、光遮断状態となっている。図4(b)は、実施例1と組成比のみが異なる比較例1として、x=0. 2のものを観察した結果であり、一部の部分に光透過が観察されている。又、図4(c)では、実施例1と組成比のみが異なる比較例2として、x=0. 28のものを観察した結果であり、全体に光透過状態が観察されている。

## [0042]

図11 (a)  $\sim$  (c) は、実施例1における偏光顕微鏡ステイジ回転に伴う暗視野像を示す説明のための図であり、実施例1の初期状態、すなわち、印加電圧が0の無電界状態のときのものである。いずれも試料となる薄板は、板厚が122 $\mu$ mであり、室温(25 $^{\circ}$ C)で測定したものである。図11 (a) は、ステイジ回転が0°のときのもの、図11 (b) は、回転が22.5°のもの、図11 (c) は、回転が45°のものである。図11 (a)  $\sim$  (c) に示すように、いずれもステイジの回転に対して、消光位・対角位を示さず、暗視野像となっており、すなわち、実施例のものは、光遮断されている。

## [0043]

図11(a)~(c)によって、実施例1の光デバイス10は、リラクサー強誘電体固溶体単結晶のドメイン配列が無秩序或いはドメインサイズが小さく、光が通過できないと考えられる。このような状態の誘電率は、図8の「I」に示すように、高い値を示す。この時の、リラクサー強誘電体固溶体単結晶の(001)板の温度特性は、図12(a)、(b)に示されている通りであり、リラクサー特有のVogel-Fulcher typeの誘電分散を示す。

#### [0044]

なお、図12(a)は、実施例1の比誘電率-温度特性を示し、(b)は誘電正接-温度特性を示したものである。この測定は、直流電源Bの代わりに、印加電界10V/cm、周波数、10kHz、100kHz、1MHzの交流電源を使用してLCRメータにより測定した。

#### [0045]

なお、図4、図5、図7、図9~11、及び図14においては、偏光顕微鏡を使用した。同偏光顕微鏡は、波長540nmを中心に、400~600nmのハロゲン光源を有するものである。図4、図5、図7、図9~11、図14の各図中、Aは検光子、Pは偏光子を示している。検光子Aと偏光子Pは、互いに直交させて使い、それらの間に試料を置くものである。もし,試料が光学的に等方体であれば観察結果は暗視野となり、異方体であれば観察結果は明視野となる。強誘電体の試料は、一般に異方体であるが、偏光子Pを分極方向に合わせると観察結果は暗視野になる。これを、消光という。実施例1の試料は、室温(25℃)では、菱面体晶なので分極は(001)板から見れば、<110>となる。即ち、x 軸から45° 傾いた方向が暗視野となり、x 軸から60° あるいは30° 傾けば明視野となる。そして、一番明るくなる所を対角位といい、菱面体晶では(001)板ではx 軸あるいはy 軸となる。

#### [0046]

なお、図9、図10では、検光子A及び偏光子Pを基準の位置から、60°の傾き配置している他の理由はPT組成を増加すると、図3(a)に示すように正方晶になるからである。このときはx 軸あるいはy 軸が消光になり、両方の中間で60°や30°が出てくる。又、非常に強い電界を印加した時には、菱面体晶から正方晶になるからであり、これらを観察できるようにするためである。

#### [0047]

図5、図7、図9、及び図10で、Eの符号に近接して付した記号は、電界の印加方向を示している。

#### (比較例3、比較例4)

図 5 (a)~(c)は、比較例 3 である PMN-PT の組成比 x=0.1 の素子を、電界効果の確認のために観察した結果の光の通過状況ドメイン構造を示している。いずれも試料となる薄板は、板厚が 1 2 2  $\mu$  mであり、室温(2 5  $\mathbb C$ )で測定したものである。図 5 (a) は、電圧が印加されていない状態(無電界状態)のときのものであり、光遮断されている。図 5 (b) は、電界を 2 3 k V/c mにして印加して対角位においたものであり、光透過が確認された。図 5 (c) は、電界を 2 3 k V/c mにして印加して消光位においたものであり、光透過が確認された。図 5 (c) は、電界を 2 3 k V/c mにして印加して消光位においたものであり、光遮断がされていることが確認された。

## [0048]



図6は、РМN-РTの組成比xをパラメータとし、電界効果の確認のため、電界と比 誘電率の変化を示している。横軸は電界(直流電源にて印加したときの電界)を示し、縦 軸は $\epsilon(E)/\epsilon(0)$ (以下、誘電率の変化という)を示している。ここで、 $\epsilon(0)$ は、室温 (25℃)のもとにおいて、直流電源では電界=0で、交流電源を使用して周波数1MH zで測定したときの10 V/cm(測定電界)での誘電率の値である。  $\epsilon$  (E) は、室温( 25℃)で、直流電源にて電界Eを印加したときの誘電率である。

#### [0049]

図 6 では、組成比 x = 0.1 (比較例 3)と、 x = 0.0 6 (比較例 4)の電界効果の 確認のため、電界Eと誘電率の変化( $\epsilon(E)/\epsilon(0)$ )を示している。図6に示すように比 較例3、4とも誘電率の変化(ε(E)/ε(o))はともになだらかな最大値を示す。

## [0050]

図 5 ( a )~( c )及び図 6 において、比較例 3 では、電界 0 では、光が遮断されてい るが、電界23kV/cmでは、通過しているのが分かる。しかし、比較例3、4とも電 界ヒステリシスはない。

## [0051]

(1.電界を0kV/cm~8.2kV/cmへ増加したとき)

次に、前記初期状態以外の、実施例1を観察した結果を説明する。まず、図について説 明すると、図7(a)~(d)、図9(a)、(b)、及び図10(a)~(d)は、実 施例1の電界効果の確認のための光の通過状況ドメイン構造を示している。いずれも試料 となる薄板は、板厚が122μmであり、室温(25℃)で測定したものである。

#### [0052]

図7(a)~(d)は、電界の大きさを0 k V / c mから徐々に増加させたもので、図 7(a)は電界0k V / c mでのものである。図7(b)は電界1.6k V / c mでのも のである。図7 (c) は電界4.9 k V / c m でのものである。又、図7 (d) は電界8 . 2 k V / c m でのものである。

#### [0053]

実施例1の初期状態から、電界を増加することにより、図7(b)から図7(c)に示 すように、光デバイス10に印加される閾値電圧D1 (実施例1では、2kV/cm)を 超すと、光デバイス10の素子本体20に光が通過するようになり、図8の「II」に示 すように、同時に、低誘電率に移る。又、図8に示す(1)の部分では、さらなる+の電 界の増加に対して、光透過状態を保持して誘電率は減少傾向を示し、低誘電率のままとな る。

## [0054]

なお、図8において、(1)は、+の電界が増加しているところを示し、(2)は+の 電界が減少しているところを示し、(3)は、-の電界が増加しているところを示してい る。

#### [0055]

この場合、図13の分極-電界履歴曲線から分かるように、この低誘電率で、光透過状 態はメモリ効果により記憶される。一旦、この光透過状態が記憶されると、電界減少過程 では図8の「II」(2)に示されている通り、誘電率は低のまま保持される。なお、図 13で使用した測定方法は、公知のソーヤータウワ法であり、周波数50Hzの交流電界 のもとで測定した。

#### [0056]

(2. 電界を8. 2 k V / c m ~ 0 k V / c m へ減少したとき)

図 9 ( a )は図 7 ( d )と同じ電界 8 . 2 k V / c mでのものである。図 9 ( b )は、 電界8.2kV/cmの印加状態から電界の大きさを減少させて、0kV/cmの印加状 態にしたときのものである。このように電界を8.2kV/cm~0kV/cmへ減少し たときには、すなわち、電界減少過程では、光デバイス10の素子本体20は、図8の( 2) に示すように低誘電率のままであり、図9(a)、(b) に示すように光透過状態が 保持されたままである。



(3. 電界を極性反転して 0 k V / c m ~ - 8. 2 k V / c m ~ 増加したとき)

図10(a)~(d)は、図9(b)の印加状態から電界の大きさを徐々に増加させたものである。図10(a)は、図9(b)と同じ電界0kV/cmでのものである。図10(b)は電界-0.8kV/cmでのものである。図10(c)は電界-4.9kV/cmでのものである。図10(d)は電界-8.2kV/cmでのものである。

#### [0058]

電界Eを逆極性にした増加過程(図8の(3)参照)では、電界が誘電異常を生ずる誘電異常閾値(実施例1では、-0.8kV/cm)を超すと、分極反転が起こる。それに伴い、図10(a)~(d)に示すように素子本体20のドメイン構造に変化が見られる。同時に、誘電率にも図8の(3)、図10(b)に示されるように電界-0.8kV/cmで誘電異常が観察される。更に、電界増加に伴い、分極は揃い、ドメイン構造は図10(d)に示すようになり、誘電率も減少傾向にある。しかし、光透過状態・低誘電率のままである。

## [0059]

(4. キュリー温度に加熱し、室温(25℃)に戻したとき)

上記のように電界増加、減少の繰り返しに対しては同様な光透過・低誘電率の状態がメモリされたままとなるが、この状態を最初の光遮断・高誘電率の状態にするには、光デバイス10の素子本体20に対してキュリー温度以上に加熱することにより、元の状態に戻すことができる。

#### [0060]

図14(a)~(c)は、素子本体20をキュリー温度まで、加熱して上げ、その後、印加電圧が0の無電界状態で、室温(25 $^{\circ}$ )において素子本体20の光遮断状態を観察したものである。図14(a)は、消光位のものである。図14(b)は、ステイジの回転が22.5 $^{\circ}$ のものである。図14(c)は、45 $^{\circ}$ のものである。いずれも、常に暗視野像のままであり、同時に観測された誘電率は図15に示すように、高誘電率の状態に戻り、更に、電界増加、減少過程に対して前と同様の光透過状態、それと同時に低誘電率での状態が観測された。

## [0061]

なお、図15は、実施例1の比誘電率-電界特性図であり、縦軸は比誘電率を示し、横軸は電界Eを示している。同図において、 $\triangle$ は電界Eが0から増加したとき(+電界増加したとき)のプロットを示している。 $\Box$ は $\triangle$ のプロットから引き続き、電界Eが0以上において、電界を減少させたときのプロットを示している。又、電界が-領域における $\Box$ は、-(逆極性)の電界が増加したときのプロットを示している。 $\times$ は、-(逆極性)の電界が一領域において、減少したときのプロットを示している。電界Eの+領域における、 $\times$ は、電界を増加したときのプロットを示している。又、電界Eの+領域における $\bigcirc$ は、電界を減少したときのプロットを示している。すなわち、図15は、電界の増加、減少を複数回行っても、一旦、閾値電圧を印加した状態の後は、安定して、低誘電率のままであることを示している。

#### [0062]

(実施例 2)

次に、実施例2を図16、及び図17を参照して説明する。実施例2の光デバイス10は、素子本体20を組成比x=0. 13としたPMN-PT (001) にて薄板状に形成した構成であり、組成比のみが、実施形態1と異なる。

#### [0063]

図16は、図8及び図15相当図であって、実施例2の比誘電率-電界特性を示したものである。同図中、縦軸は比誘電率を示し、横軸は電界Eを示している。

図16において、△は電界Eが0から増加したとき(+電界増加したとき)のプロットを示している。□は△のプロットから引き続き、電界Eが0以上において、電界を減少させたときのプロットを示している。又、電界が一領域における□は、- (逆極性)の電界

が増加したときのプロットを示している。×は、- (逆極性)の電界が-領域において、 減少したときのプロットを示している。電界Eの+領域における、×は、電界を増加した ときのプロットを示している。又、電界Eの+領域における○は、電界を減少したときの プロットを示している。このように組成比x=0.13とした実施例2の光デバイス10 においても、実施例1と同様に、図16に示すように、電界の増加、減少を複数回行って も、一旦、閾値電圧を印加した状態の後は、安定して、低誘電率のままであることを示し ている。

## [0064]

又、実施例2においても、実施例1と同様に、偏光顕微鏡を使用して、初期状態(印加 電圧が0の無電界状態)では、光遮断状態となっていることが確認された。なお、試料と なる薄板は、板厚が122μmであり、室温(25℃)で測定したものである。

## [0065]

次に、前記初期状態以外の、実施例2の光デバイス10を観察した結果を説明する。ま ず、図17について説明すると、図17(a)~(d)は、実施例2の電界効果の確認の ための光の通過状況ドメイン構造を示す。試料となる薄板は、板厚が122μmであり、 室温(25℃)で測定した。

## [0066]

図17(a)~(c)は、電界の大きさを0kV/cmから徐々に増加させたもので、 図17 (a) は電界0kV/cmでのものである。図17 (b) は電界7.0kV/cm でのものである。図17(c)は電界11.7kV/cmでのものである。又、図17( d)は、一旦、電界を閾値電圧D2(実施例2では3kV/cm)を超えて、電界を0k V/cmに戻したときのものである。

#### $[0\ 0\ 6\ 7]$

電界を0kV/cm~11.7kV/cm~増加したとき)

実施例2の初期状態から、電界を増加することにより、図17(b)から図17(c) に示すように、光デバイス10に印加される閾値電圧D2 (実施例2では、3kV/cm )を超すと、光デバイス10の素子本体20全体に光が通過するようになり、図16の「 ⅠⅠ」に示すように、同時に、低誘電率となっている。又、図16の「ⅠⅠ」の部分では 、さらなる+の電界の増加に対して、光透過状態を保持して誘電率は減少傾向を示し、低 誘電率のままとなる。

#### [0068]

(2. 電界を11.7kV/cm~0kV/cmへ減少したとき)

図 1 7 (d) は、電界 1 1. 7 k V / c m の印加状態から電界の大きさを減少させて、 0 k V / c mの印加状態にしたときのものである。このように電界を11.7 k V / c m ~0 k V / c mへ減少したときには、すなわち、電界減少過程では、実施例 2 の光デバイ ス10の素子本体20は、図16に示すように比誘電率が7000であって、低誘電率の ままであり、図17(d)に示すように光透過状態が保持されたままであることが確認さ れた。

#### [0069]

なお、実施例1(PTの組成比x=0.15)の場合、閾値電圧D1は2kV/cmで あるが、実施例2 (PTの組成比 x = 0. 13) の場合、閾値電圧D2は3kV/cmと なり、両者の閾値電圧が異なっている。これは、一般にPTの組成比が小さくなると、閾 値電圧が大きくなる特性を有するためである。

#### [0070]

なお、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、光デバイス10を光メモリと して採用してもよい。この場合、光透過性を備えたときを、「0」又は「1」の情報とし 、光遮断性を備えたときを、「1」又は「0」の情報とすることにより、メモリ効果を利 用してメモリ機能を提供することができる。そして、素子本体20は光透過性を備えたと きには、低誘電率となり、光遮断性を備えたときには、高誘電率となるので、この誘電率 の違いを電圧の変化として検出することにより、簡単に記憶した内容を読み出せる。

## [0071]

従来、光を使用して情報を記憶させる技術としては、光磁気ディスクがある。光磁気ディスクは、レーザ光を媒体の特定部分に照射することにより、照射された特定部分をキュリー温度以上に加熱し、該特定部分の保持力が弱くなったところで、外部磁界を付与することにより、上向き、或いは下向きに磁化させ、磁化した部分に情報の「0」,或いは「1」に対応させるようにしている。このように、光磁気ディスクの場合は、特定部分にレーザ光を照射して、キュリー温度以上に、上昇させた上で、磁界を上向き、下向きに区別させて印加させる必要がある。それに対して、実施例1では、光デバイス10を光メモリとした場合、キュリー温度に上昇させるか否かに応じて、特定部分が光の透過性を備えた状態(オン)、或いは光の遮断性を備えた状態(オフ)とすることができる。

#### [0072]

この光デバイス 10 に、光の透過性(オン)と、光の遮断性(オフ)を情報の「0」, 或いは「1」に対応させることにより、従来の光磁気ディスクと異なり、キュリー温度に することを利用して、電界の印加方向に区別なく、媒体に情報を記録することができる。

#### [0073]

又、光デバイス10は光の透過と遮断を行う光バルブとして使用することができる。従来の光デバイスである光セルは、光バルブ機能のみを利用して、光オン・オフを区別するために光の受光素子を新たに設けることが必要となって、装置自身が大がかりとなり、製造コストも手間も掛かる技術である。それに対して、光デバイス10は、光バルブとした場合、光のオン・オフは対応した低・高誘電率の変化を電圧の変化に変えて検出可能で、装置自身は大がかりにならず、簡単な構成とすることができる。

## [0074]

・光デバイス10の素子本体20の材質を、(1-x) P b (Z n<sub>1/3</sub> N b<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>・x P b T i O<sub>3</sub>や、(1-x) P b (I n<sub>1/2</sub> N b<sub>1/2</sub>) O<sub>3</sub>・x P b T i O<sub>3</sub>に代えてもよい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### [0075]

- 【図1】光デバイスの側面図。
- 【図2】PMN-PT(001)板の比誘電率-温度特性図。
- 【図3】(a)、(b)は、PMN-PT固溶体の状態図。
- 【図4】 (a)  $\sim$  (c) は、PMN-PT (001) 板の組成比xをパラメータとした初期状態(印加電圧が0の無電界状態)での光の通過状況ドメイン構造を示す図。
- 【図5】(a)~(c)は、比較例3の光の通過状況ドメイン構造を示す図。
- 【図6】比較例3と、比較例4の電界効果の確認のための電界と比誘電率の変化を示す特性図。
- 【図7】(a)~(d)は、実施例1の電界効果の確認のための光の通過状況ドメイン構造を示す図。
- 【図8】実施例1の比誘電率-電界特性図。
- 【図9】(a)、(b)は、実施例1の電界効果の確認のための光の通過状況ドメイン構造を示す図。
- 【図10】(a)~(d)は、実施例1の電界効果の確認のための光の通過状況ドメイン構造を示す図。
- 【図11】(a)~(c)は、光遮断状態を確認するための偏光顕微鏡ステイジ回転に伴う暗視野像を示す説明図。
- 【図12】(a)は、実施例1の比誘電率ー温度特性図、(b)は誘電正接ー温度特性図。
- 【図13】実施例1の分極-電界履歴曲線図。
- 【図14】 (a)  $\sim$  (c) は、実施例1 をキュリー温度まで上昇させて室温に戻したときの光遮断状態を確認するための偏光顕微鏡像の図。
- 【図15】実施例1の比誘電率-電界特性図。

【図16】実施例2の比誘電率-電界特性図。

【図17】 (a)  $\sim$  (d) は、実施例2の電界効果の確認のための光の通過状況ドメイン構造を示す図。

## 【符号の説明】

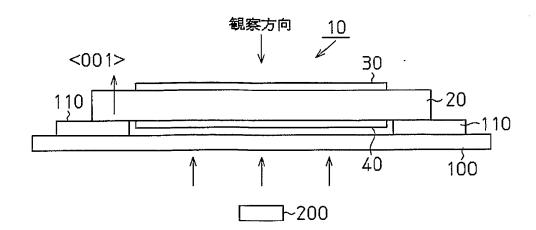
[0076]

10…光デバイス

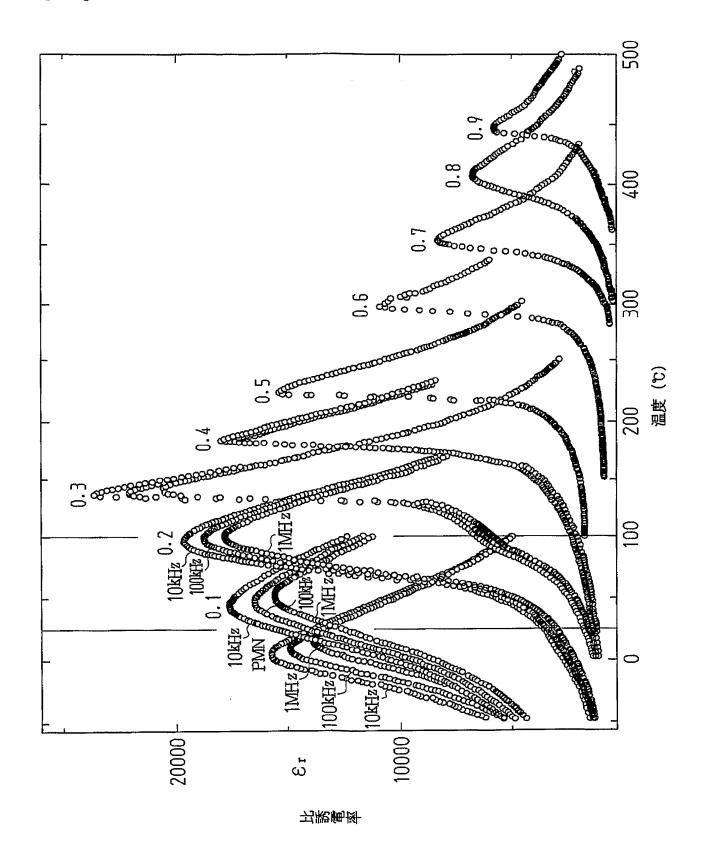
2 0 …素子本体

3 0, 4 0…透明電極

【書類名】図面【図1】

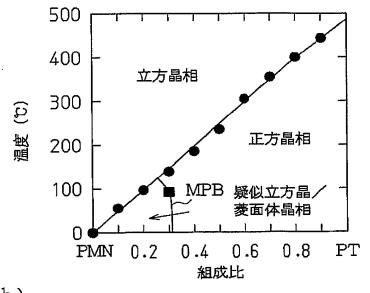


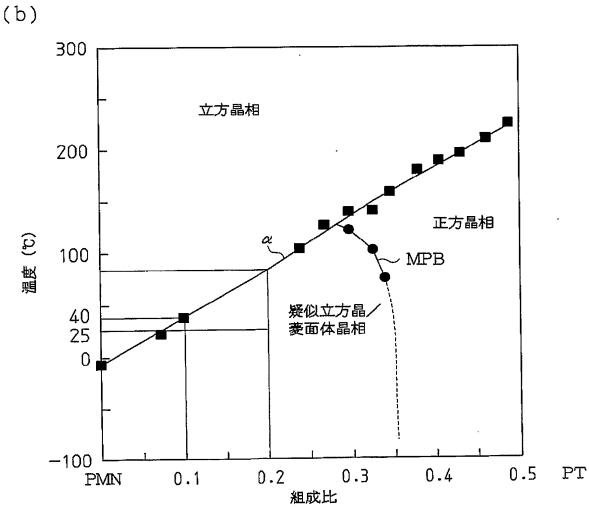
【図2】



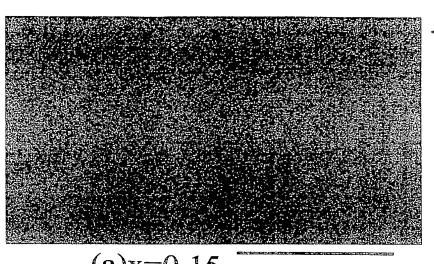
【図3】

(a)





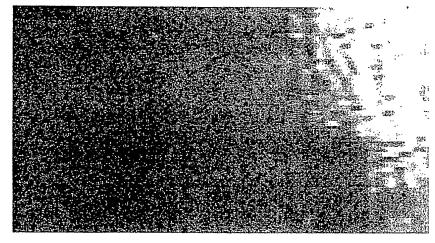
【図4】



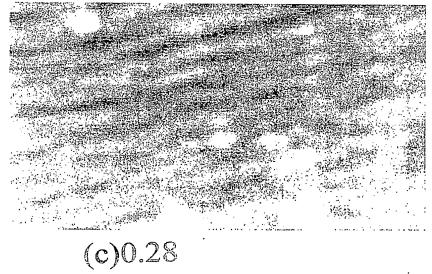


(a)x=0.15

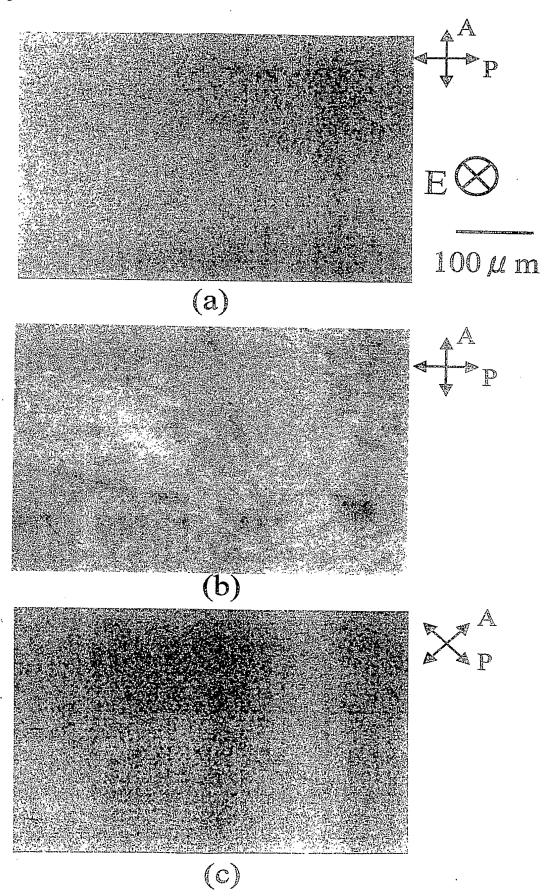
100 µ m

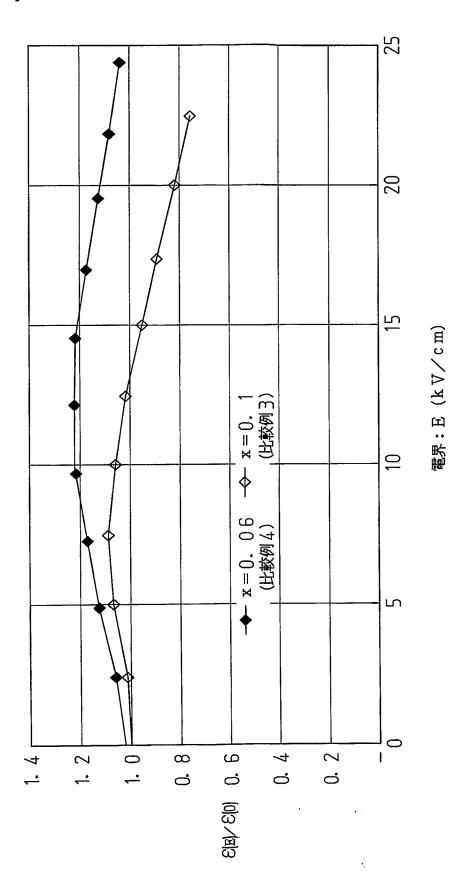


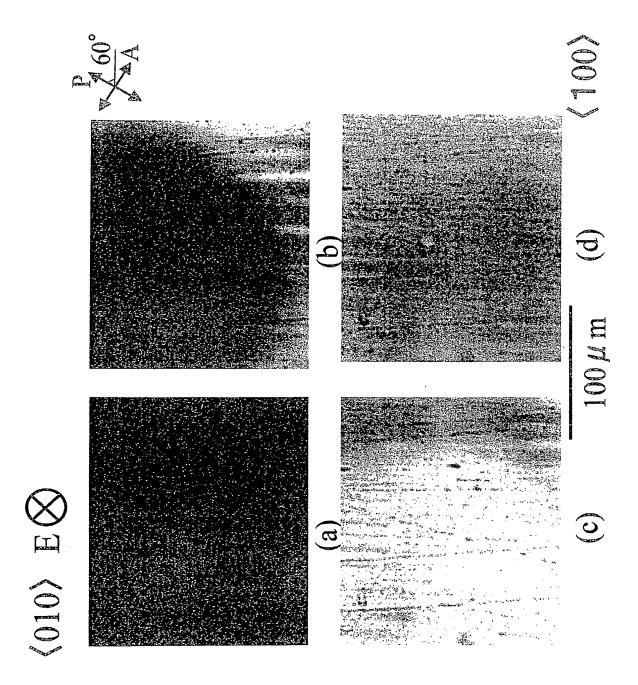
(b)0.20

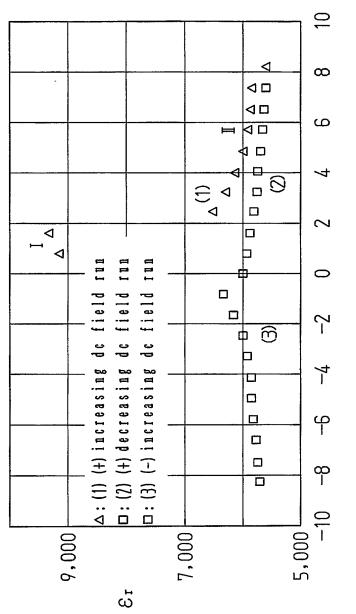


【図5】



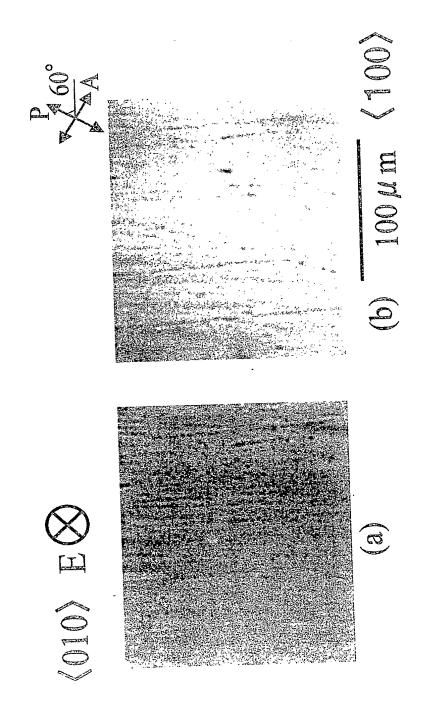




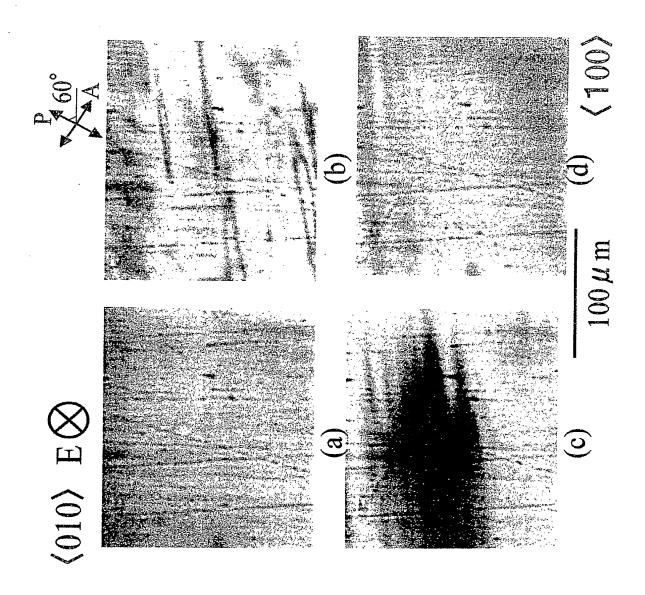


電界: dc electric field E(kV/cm)

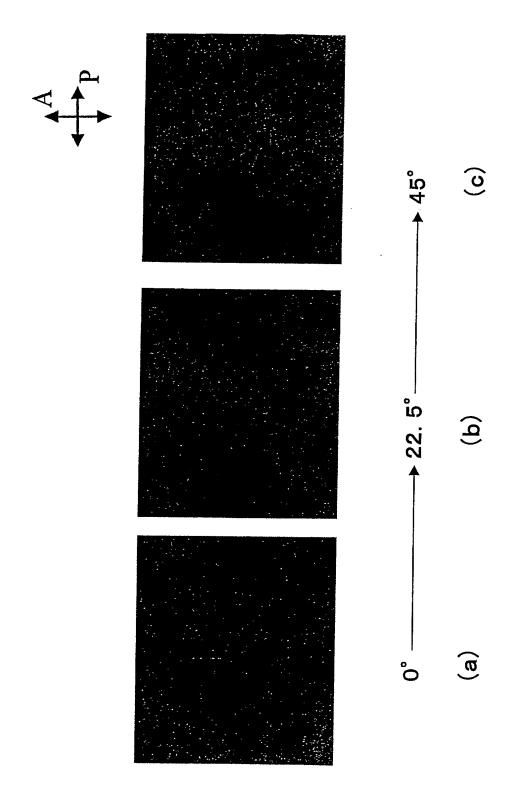
【図9】



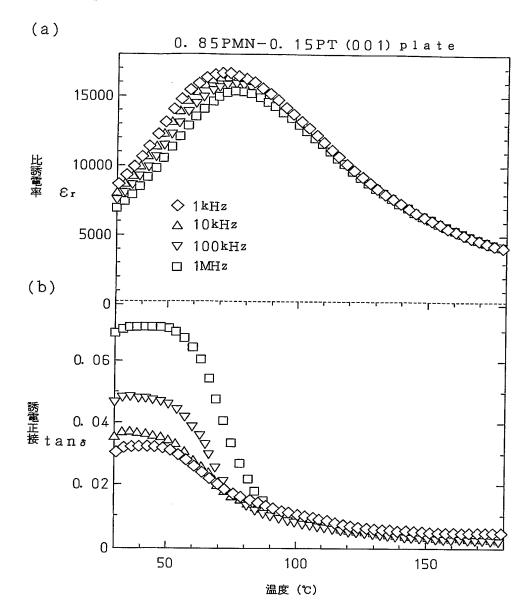
【図10】

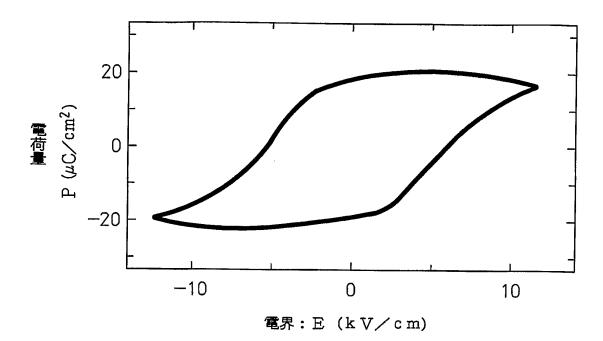


【図11】

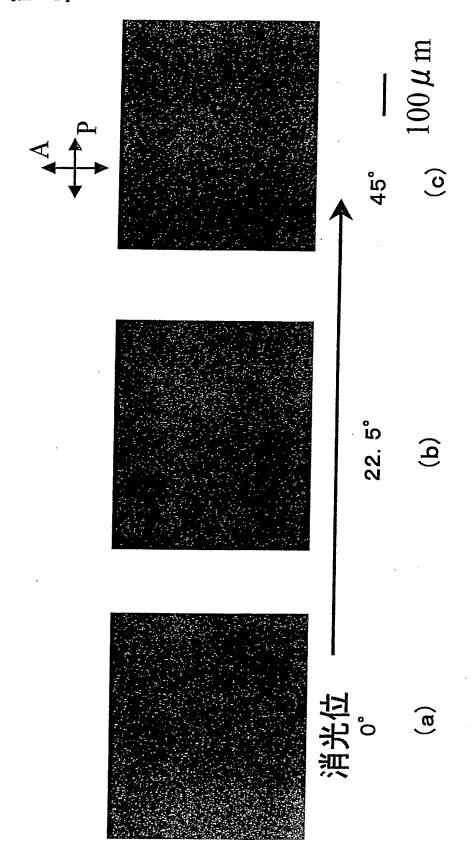


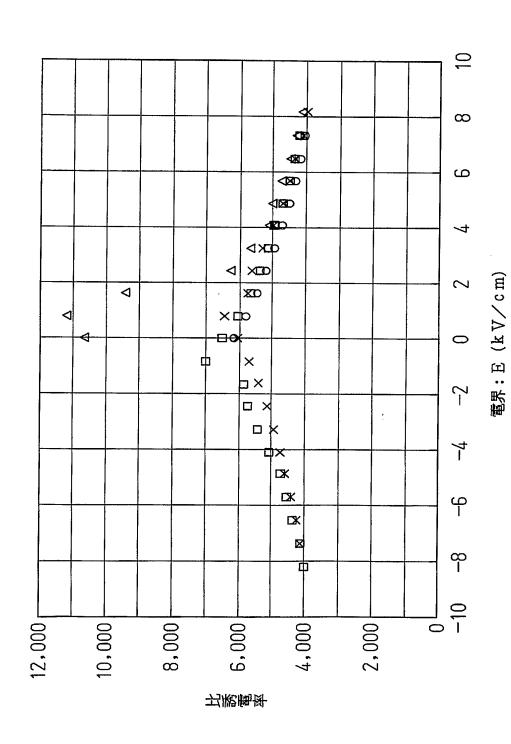
【図12】



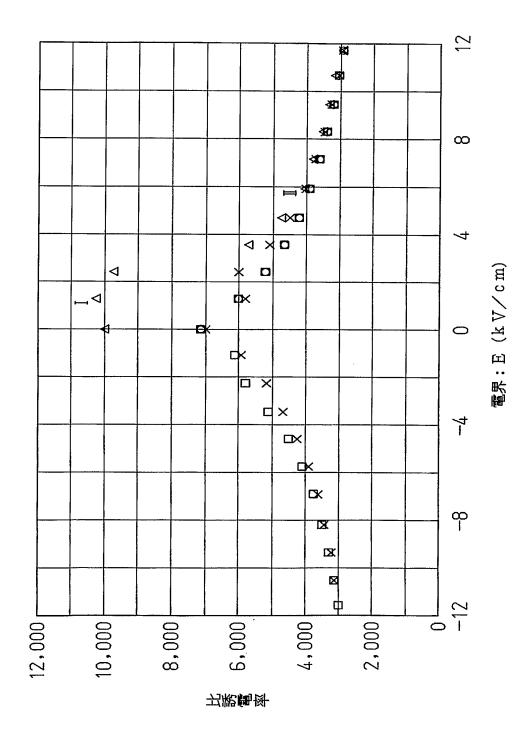


【図14】



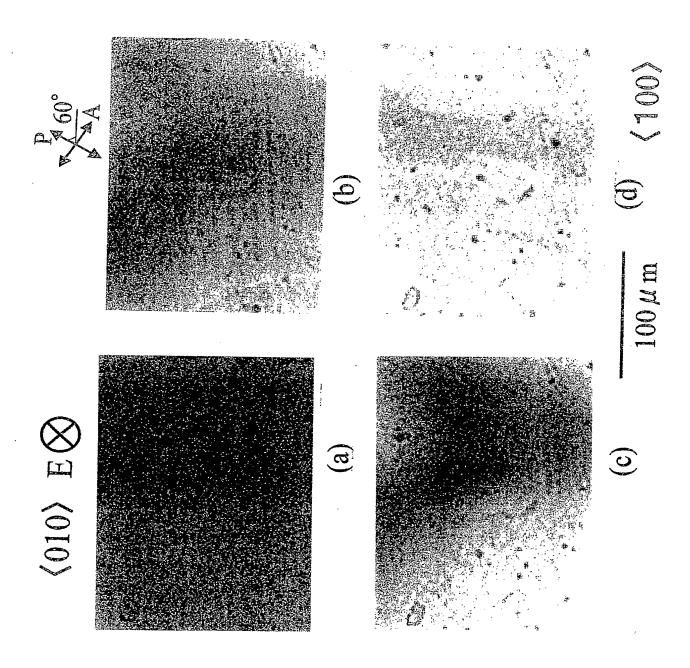


△1. +電界増加 □2. +電界減少 □3. -電界増加 ×4. -電界減少 ×5. +電界増加 ○6. +電界減少



o B. +電界減少 n 3. 一電界増加 × 4. 一電界減少 × 5. 十電界増加 口2. 十電界減少 △1. 十電界増加

· 【図17】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】好適な光特性を備えたリラクサー強誘電体固溶体単結晶にて構成された光デバイスの提供を目的とする。

【解決手段】光デバイス10は、(1-x) P b ( $Mg_{1/3}$  N  $b_{2/3}$ )  $O_3 \cdot x$  P b T i  $O_3$  (001) にて薄板状に形成された素子本体20 と、素子本体20 の互いに対向する両側面にそれぞれ形成された透明電極30, 40 とから構成されている。なお、(001) は、結晶面の指数を表している。透明電極30, 40 は金からなり、スパッタリングや蒸着等の物理的成膜法にて形成されている。

【選択図】 図1

【書類名】

出願人名義変更届 (一般承継)

【提出日】

平成16年 6月 3日

【あて先】

特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】

特願2004-23603

【承継人】

【識別番号】

304019399

【住所又は居所】 【氏名又は名称】

岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学

【代表者】

学長 黒木登志夫

【連絡先】

部署名 学術情報部 産学連携課 担当者 知的財産係長 武田 正 電話番号 058-293-2088 (ダイヤルイン)

【その他】 15文科会第1999号に基づく承継 特願2004-023603

## 出願人履歴情報

識別番号

[391012257]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1991年 1月22日

新規登録

岐阜県岐阜市柳戸1番1

岐阜大学長

特願2004-023603

出願人履歴情報

識別番号

[304019399]

変更年月日
 変更理由]

住所氏名

2004年 4月 6日

新規登録

岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学